⑩日本国特許庁(JP)

@ 公 開 特 許 公 報 (A) 平2-237505

識別記号

庁内整理番号

@公開 平成2年(1990)9月20日

A 45 D 19/00

B 7618-3B

5

審査請求 有 発明の数 4 (全6頁)

会発明の名称 染髪用具

②特 願 平2-22332

②出 願 昭58(1983)12月6日

62特 願 昭58-229255の分割

⑩発 明 者 ケイス ブローン アメリカ合衆国コネチカツト州 06840 ニユーキヤナン

ダグラス ロード 59

⑩発 明 者 プライアン ピー マ アメリカ合衆国コネチカツト州 06611 タンブル ゲラ

ーフィ ルジン サークル 60

の出 願 人 ブリストルーマイヤー アメリカ合衆国ニューヨーク州 ニューヨーク パーク

ズ スクイプ カンパ アペニュー 345

個代 理 人 弁理士 川瀬 良治 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. [発明の名称]

染髮用具 .

- 2. [特許請求の範囲]
- 1. 単一包装中にメラニン生成を促進する金属の有効量を含むアルカリ性pH溶液を入れている第1容器、5,6-ジェドロキシインドールの有効量を含む酸性pH溶液を入れておりその液の上に非酸化性ガスのある蒸気空間が保たれている第2容器、アルカリ化剤を入れている第3容器および過酸化水素溶液を入れている第4容器より成る複数の容器を含みかつ上記第2容器中の上記蒸気空間がその中に上記第3容器又は上記第3容器の内容物を受入れるに十分な容量であることを特徴とする突襲用具。
- 2. 単一包装中にメラニン生成を促進する金属の有効量を含むアルカリ性pH溶液を入れている第1容器、アルカリ性溶液を入れておりその液の上に蒸気空間が保たれている第2容器、5,6-ジェドロキシインドールの有効量を含む酸性pH溶液を入れている第3容器および過酸化水素溶液を入れている第4容器より成る複数の容器を含みかつ上記第2容器中の上記蒸気空間はその中に上記第3容器又は上

記第3容器の内容物を受入れるに十分の容量であることを 特徴とする染製用具。

- 3. 単一包装中に銅の有効量を含むアルカリ性pH溶液を入れている第1容器、5,6-ジェドロキシインドールの有効量を含む酸性pH溶液を入れておりその液の上に非酸化性ガスを入れている蒸気空間が保たれている第2容器およびアルカリ化剤を入れている第3容器より成る複数の容器を含みかつ上記第2容器中の上記蒸気空間がその中に上記第3容器又は上記第3容器の内容物を受入れるに十分の容量であることを特徴とする染髪用具。
- 4. 用具が更に過酸化水素溶液を入れている第4容器をもつ 特許請求の範囲第3項に記載の染髪用具。

5. 用具が更に過酸化水素溶液を入れている第4容器をもつ 特許額求の範囲第5項に記載の染髪用具。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は染髪法、特に人の毛髪を染める方法とそれを行う 組成物包抜に関する。

人の毛髪の色はその構造内に別個の自然顔料粒子、メラニンがあることによる。メラニンとメラニン発生の研究は毛髪を着色する自然物質に非常によく似た様な物質による突髪の興味も伴って最近40年間に盛んになっている。メラニンの生合成法にはチロシンからジヒドロキシフェニルアラニン(ドパ)をへて5,6-ジヒドロキシーインドールを含む多数の中間工程をとおりメラニンへの転化がある。

一般に簡単な方法でまた毛髪自然着色を生ずる物質によく 似た染料で染色することが望ましい他に、必要ならば思う様 に着色しまたとり去ることが出来また確実迅速な方法で応用 できる一時的毛髪色としても役立つ毛髪着色剤に対する要額 がある。

メラミン先駆物質、例えばチロシン、L-ドパ、L-ドパエステル、および 5 , 6-ジェドロキシインドールを使って毛製着色をする特許が公告されている。米国特許第2.539.202

成される染料の酸化分解と競合しインドールの損失となり毛 製上に不均一な結果を生じまた操作を中止し洗熨する時の決 定がむつかしい。故にこの後者特許により5,6-ジェドロ キシインドールとアンモニア又はアミンを含むアルカリ性水 性組成物を望む色合いのえられる迄毛製との接触に使う方法 が提案される。別に5,6-ジェドロキシインドールのある メチル誘導体はより明るい色合いをえる2段法に使用できる。 先ず毛製をこのメチル誘導体の酸性又は中性pH水溶液中に 浸漬した後簡単に乾かして第2工程で酸化剤水溶液を応用し て発色させるのである。

種々の色合いをえるため 5 , 6 - ジヒドロキシインドールと共に又は別の工程のいずれかで H₂ O₂ 又は他の酸化剤を使用する従来の技術とは反対に本発明はメラニン発生促進のため金属塩を使用してよい結果がえられるという発見にある程度基づくものである。

出願人らはより良い値々の色合いとより確かな色合い発生 および必要ならば改良された一時的毛嬰粒色法が次の染色法 によってえられることを発見したのである。即ちこの方法は 染めようとする毛嬰を5,6-ジヒドロキシィンドールから メラニン生成を促進する金属塩水溶液と接触しかっ上記工程 号、2.875.769号および3.698.852号は出発物質としてレード
パを使っている。米国特許第2.934.396号、3.194.734号およ
び3.993.436号は出発物質として5,6-ジェドロキシーイン
ドールを使っている。これらの方法の欠点は発色に時間がか
かること、殖色不確実でその調節のできないことおよび色合い調節にp-フェニレンジアミンおよび種々のカップラーの
様な化合物添加が必要なことである。

米国特許第2.934.396号に記載の方法では先ず毛髮を5,6-ジェドロキシインドールの酸性又は中性溶液で処理した後過剰の液を吸い取り酸化剤又は酸化性溶液を望む色合いの出る迄毛髮に施すのである。この特許の1方法において大気中の酸素が利用されまた第2溶液はアルカリ化剤とコバルト又はマンガン酸化促進剤を含む。しかし主として過酸化水素又はアルカリ金属又はアンモニウムのよう素酸塩、過よう素酸塩又は過硫酸塩の様な酸化剤のアンモニア性溶液が使われるとしている。望む色合いが発生した時毛髮を洗い、シャンプーし、再び洗い乾燥する。

米国特許第3.194.734号は上記特許第2.934.396号の改良法として特徴づけられる。前の特許の方法の5,6-ジェドロキシインドールの酸化重合によるメラミンの染色は同時に生

の後で毛髪を5,6-ジェドロキシインドール水溶液と接触させ、2接触工程の中間で毛髪を洗い、第2使用液とは望む 濃い着色がえられる迄接触を続け、毛髪を洗い又はシャンプーした後望む色合いのえられる迄最大15分間毛髪を過酸化 水素溶液と接触させかつ毛髪を洗うことより成る。

本発明の方法の特に適当する実施態様における方法は染めようとする毛髪を第2銅イオンを含むアルカリ性水溶液と接触させ、上記工程の後で毛髪を5,6-ジヒドロキシインドール水溶液と接触させ、2接触工程の中間で毛髪を洗い、第2使用液とは望む濃い着色がえられる迄接触を続けた後毛髪を洗い又はシャンプーするのである。灰色又は黒色以外の色を望むなりば色合いはあとのH2O2処理でえられる。故に5,6-ジヒドロキシインドールを使う染髪の従来のあらゆる方法と本発明方法との主要な差違は望む最終色が黒である場合以外どの場合も先ず毛髪を灰色又は黒色に染めた後望む最終色かは過酸化水素液で色を明るくして発生させる。

更に本発明の特徴は単一包装内に 5 , 6 - ジェドロキシィンドールからのメラニン生成を促進する金属の有効量を含むアルカリ性 p H 溶液を入れている第 1 容器、酸性 p H をもっち, 6 - ジェドロキシィンドール溶液を入れておりその液の

上に非酸化性ガスを入れている蒸気空間が保たれている第2容器、アルカリ化剤を入れている第3容器および過酸化水素溶液を入れている第4容器より成りかつ上記第2容器中の上記蒸気空間はそこに上記第3容器又は上記第3容器の内容物を入れるに十分の容量をもつ様な多数の容器をもつ染受用具である。

更に本発明の特徴として単一包装内に5,6-ジェドロキシインドールからのメラニン生成を促進する金属の有効量を含むアルカリ性pH水溶液を入れている第1容器、アルカリ性溶液およびその液の上に保たれている蒸気空間をもつ第2容器、5,6-ジェドロキシインドールの有効量を含む酸性pH溶液を入れている第3容器および過酸化水素溶液を入れている第4容器より成りかつ第2容器内の上記蒸気空間はそこに上記第3容器又は上記第3容器の内容物を入れるに十分の容量である様な多数容器をもつ染髪用具が提供される。

、なお本発明の他の実施態様において単一包装中に銅の有効 量を含むアルカリ性pH溶液を入れている第1容器、5,6 -ジェドロキシィンドールの有効量を含む酸性pH溶液とそ の液の上に非酸化性ガスを入れている煮気空間をもつ第2容 器、およびアルカリ化剤を入れている第3容器より成りかつ

の強酸化性溶液で長時間にわたり漂白される。との漂白工程は一般に毛髪を弱くし又は損傷し易い。本発明の淡色化法においては、本発明に使う過酸化水素溶液は過酸塩の様な追加漂白促進剤を含まないし、液はpH10以下、9程度が適当でありまた淡色化は最大色合いに対しても僅か約15分迄でよいから、普通の漂白は行われない。故に本発明の淡色化、色発生用酸化工程は普通の漂白よりかなり迅速でありまた毛髮の自然色又は本発明法を用いる前にもっていた色よりも更に淡色化するには使われないのである。

下記説明にてだわることなく、本発明による淡色化と普通 漂白の間の差遠は本発明の新染色工程に基づくと信じられる。自然色毛製のメラニン顔料は皮質、即ち毛幹の内む全体に分 布している。これは毛製中の自然メラニン色を追加過酸塩で促進された様な過酸化水素の様な強漂白剤で漂白するに顔料のない周囲又は表皮をとおって毛幹中に浸透する漂白にかなりの時間がかかることを意味する。本発明の方法における染料は毛幹の周囲にそって主として配置されると信じられ、淡色化用過酸化水素は染料に達しそれを漂白するに過化合物促進剤存在および長時間接触を必要としない。短時間接触と周囲浸透による本発明の淡色化工程は普通の漂白の場合とちが

上記第2容器中の上記蒸気空間がその中に上記第3容器又は 上記第3容器内容物を受入れるに十分な容量をもつ様な多数 容器をもつ楽髪用具が提供される。

更に本発明の実施態様は単一包装中に胸の有効量を含むアルカリ性 p H溶液を入れている第1容器、アルカリ性溶液とその液上に保たれている蒸気空間をもつ第2容器および5,6-ジェドロキシィンドールの有効量を含む酸性 p H溶液を入れている第3容器より成りかつ上記第2容器内の上記蒸気空間はその中に上記第3容器又は上記第3容器内容物を受入れるに十分な容量である様な多数容器をもつ染髪用具である。

本発明によれは毛髪の黒又は灰色合いを望むのでなければ 5,6-ジェドロキシインドールからのメラニンで染められた毛髪は過酸化水素溶液で明るい色にできる。本明細書と特許請求の範囲をとおし使用している "過酸化水素"とは過酸化水素又は尿素過酸化物の様な水溶液が過酸化水素を生成するどんな成分をも表わす。この淡色化工程又は色合い生成工程は普通の毛髪源白に使われる普通の酸化処理とはちがう。普通の漂白では毛髪を自然色より淡い色合いにしたい場合源白によって自然色を除去する。この場合毛髪の自然色は普通過酸化水素と更に漂白を促進する過酸塩を含むpH10程度

って毛髪を損傷したり弱める心配はない。

更に本発明により生成された染料はメラニン生成を促進する金属が染色中生成されたメラニンと錯塩を生成する点で特異である。舒塩生成金属の親和力は毛髪のケラチンに対するよりもメラニンに対し大きいと思われる。故にメラニンー金属領塩染料の過酸化水素との反応性は金属のないメラニンとなる性は金属のないメラニンと成されたメラニンー銅錯塩が、たとえ銅塩が自然メラニンと成されたメラニンー銅錯塩が、たとえ銅塩が自然メラニンと成されたメラニンー銅錯塩が、たとえ銅塩が自然メラニンと成と化に使われる過酸化水素に溶解してさえ、いう観察によって支持される。故に金属は本発明の染色工程においてよって支持される。故に金属は本発明の染色工程においてよって生成を促進すると信じられる。この理由で出頭人らは15分以内で完了できる本発明の淡色化工程を一般に2倍以上の長時間を関しかつ過酸化水素の他に漂白促進剤を要するちがった種類のものである普通の漂白と区別している。

したがって本発明の他の特徴は毛製を5,6-ジヒドロキシインドール溶液と接触させかつ上記工程の後で毛製を第2 銅塩溶胶と接触させて製造される物質の新組成物としての錯 塩メラニン毛製染料である。 本発明の方法はまた以前に普通の永久又は準永久毛髮染料で染められた毛髮の染色にも使用できる。元の染料が普通の毛髮漂白剤よりも弱い改色化溶液に安定である限り、初めの色が毛髮の自然色であってもなくても本発明の方法の淡色化に使用する時間内での染色および淡色化工程は初めの色を破壊しない。したがって本発明の方法によって染色された毛髮は再淡色化が翌日なされるにしてもまたかなり後でなされるにしても初めの色に再淡色化できる。

本発明の方法によって毛製をその自然色合いより淡色色合いに又は普通の方法で染色された毛製色合いよりも淡色にしたいならば、本発明の方法を用いる前に先ず毛製を淡色に又は完全にさえ源白する必要がある。この場合本発明の淡色化処理は初めに漂白した色合いよりも濃い色合いにした後毛製をどんな中間色合いにも淡くでき、必要ならば初めに漂白した色合いに戻するともできる。

望む色合いが淡いものであるならば毛髪を完全黒に染める 必要はないが、淡灰色又は濃灰色で十分である。あとの工程 で染色を淡くする場合初工程で毛髪が淡灰色に染められたか 濃灰色に染められたかによって、初めに淡褐色又は濃褐色の 色合いに淡くする。試験したメラニン発生助触媒すべてのう

-ジェドロキシィンドール溶液と接触後最大20分以内に毛髪における色発生を促進するI又は2以上の金属の溶液をいう。与えられた金属又は金属混合物がメラニン発生助触媒の性能をするかどうかは所定の実験によって本発明の方法によりそれらのメラニン染料生成能力を試験して決定できる。

最適とわかったメラニン発生助触媒はCu²*であって、これはかなり速い染色をし、えられる色はいつも一様な黒色である。Fe²*イオンもよい結果を与えるが、あるpHにおける溶解度その他の問題があるため銅よりは劣る。更に第2銅イオンを約9又はそれ以上、好ましくは95のpHにおいて使うならば溶液中に不溶解分は全く発見できないのでキレイト削は不要である。望むpHに調節するにはモノエタノールアミン又は他のアルカノールアミン、アンモニア等の様なアトルカリ化削が使用できる。溶液に保つためキレイト削も使う場合にのみアルカリ水酸化物も使用できる。塩基性pHは更に毛髪を膨潤させる利点をもちこれはよい染色をおこす。第2銅イオン使用の場合は毛髪を先ず第2銅イオン含有液に浸漬し、毛髪を洗い又は液をとった後それを5,6~シェドロキシインドール合有液に浸漬することが決定的に好ましい。毛髪表面の中間洗浄又は脱水は洗いおとしうる表面

ち C v²・のみがいつも強力黒色へのメラニン生成を促進する とわかった。試験した他の金属助触媒は単に改灰色又は濃灰 色色合いへの染色を促進すると思われる。実験において金属 助触媒の背濃度又は毛型との長い接触時間も色濃度を増加し なかった。

集色工程における毛髪のメラニン発生助触媒溶液による処理は毛髪の5,6-ジェドロキシインドール溶液処理の前に行われる。一般助触媒溶液による処理を5,6-ジェドロキシインドール溶液との接触の前にした場合は逆の場合に比し、より濃色が得られる等効果が顕著である。メラニン発生を促進できるどんな金属又は遷移金属もこの目的に適する。これらには例えば鉄、コバルト、マンガン、銅、銀、チタン、ジルコニウム、タンタル、クロム、ニッケル、パラジウム、日金、水銀、カドミウム、亜鉛、銀、アンチモン、鉛、ピスマスなどの溶液がある。金属塩は単独でも混合しても使用できる。第2銅溶液を除いて一般にくえん酸とその塩、エチレンジアミン4酢酸、アスコルビン酸等の様な金属を溶液中に保つキレイト剤を使う必要があることがわかった。

本明細密と特許請求の範囲に用いる"メラニン発生助触媒"、 "メラニン発生促進性金属塩"の様なてとばは毛髪を5,6

染料生成を防ぐに必要であって、望むのは毛幹自体内の染料生成である。これに関して本明細書および特許請求の範囲をとおして使う"洗髮"とは毛髮裏面から液を除去する吸い取り、ふき取りその他の方法も包含する考えである。メラニン発生用金属塩助触媒を使う場合毛髮をできる最大濃色に染めるに約2~20分を要する。しかし第2銅イオンを使う場合要する時間は上記時間の最短時間である。したがってわかるとおり第2銅イオンの使用によって他のメラニン発生助触媒を使ってえられるものよりも多くの利点がえられる。

5,6-ジヒドロキシインドールを含む溶液のpHは8又はそれ以上がよい。pHが増すにつれて溶液は不安定になるので9.5を超えてはならない。毛髪を黒又は灰色に染める最後においてシャンプーは洗うだけでよい。これは毛髪表面に生成された染料は洗いおちず表面からあとでこすりおとすことができるからである。シャンプーはこの表面染料をとり去るのでこすりおとす必要がない。

5,6-ジヒドロキシインドール濃度は精密を要しないが、 染色速度について経済と適当調節の理由から約0.5乃至約2 重量%の溶液が使用に適当である。上記のとおり、それぞれ の成分濃度は精密を要しない。故に本明細書および特許翻求 の範囲において濃度を"有効量"とする場合はその使用量が 意図する目的に十分であることを意味する。この目的は色合いの濃淡、成分経費における経済性、ちがった反応速度、溶 液溶解度等さまざまである。目的が何であっても成分の有効 量は所定実験によって決定できる。明細書と特許勘求の範囲 をとおしてすべてのパーセントは特に断わらない限り重量基準である。

望む色合いが黒以外であるならば染色と可能な洗髮後の毛髮を淡色化工程で望む色合いがえられる迄稀過酸化水素液と接触させる。毛髮漂白又は淡色化に便利な適当過酸化水素溶液がこの工程に使用できるが、約1%乃至約6%のH₂O₂ 濃度が十分であるとわかっている。毛髮を黒又は灰色から淡色化する場合、色は段々とより淡色に変わり毛髮が望む色合いに達した時洗って操作を中止できる。毛髮の以前の濃い色合いを憂早望まないならば毛髮の自然色合いを容易に再生できる。pH8以上、適当に9の過酸化水素水溶液が使われる。15分までの比較的おそいがおそすぎない淡色化速度によって使用者は望む色合い又は毛髮の自然色合いに止めるに十分な調節ができる。この様に染髮が美容室でなされても使用者が行っても関係なく従来法の染色と漂白反応の競合および

ール溶液上の空間中に小袋全体をおとす方法である。別に5,6-ジェドロキシインドールの酸性少量濃溶液をアルカリ性溶液に加えようとする場合は前者溶液を選択溶解性小袋に入れ使用者が液体を容器から容器に移す手数を省くためその小袋を丸ごとアルカリ性水溶液に入れることができる。

金属と5,6-ジェドロキシインドールの溶液の少なくも一方に1 重量%程度の少量のラウリル硫酸ナトリウムの様な表面活性剤を加えると毛髪によい施用ができる様組成物の流動性を改善することがわかっている。同様に上記両板にカーボマー940、アクリル酸と多反応性剤と交差結合したグッドリッチケミカル社からカーボポール940の名で市販されている重合体の様な歳化剤を0.5 重量%の様な少量加えて頭皮の着色を防ぐことができまた液の流動性を改善できる。この様な流動性調整のための他の薬剤の性能は所定の実験法によって決定できる。ある流動性変更添加剤がある組成物と適合しないこともこの毛髪処理組成物の技術分野でよく知られている。例えばロンザケミカル社からロンゼインと、分別の名で市販されているコカミドプロピルヒドロキシスルティンおよびダウケミカル社によりメトセルの名で市販さ

れに伴う欠点はなくなって全体の操作にわたりより良い調節 ができる。

5,6-ジェドロキシインドール溶液の安定を保つため液 は酸性pH、好ましくはpH4.5程度に保たれる。更に酸性 pHの溶液は窒素のもとの様な漿気性条件のもとに保つ必要 があり、この場合包装によってびん中の液の上の雰囲気は空 気よりむしろ窒素でつくられる。この問題を扱う1方法はび ん中の液の上の使用前アルカリ化剤を入れるに十分な空間に 少量の窒素を入れることである。しかしてれは不便であるか ら、5, 6-ジェドロキシインドールは容易にアルコールに とけるのでち, 6-ジヒドロキシインドールの12.5%アルコ ール水溶液又は無水アルコール溶液を使用するまで酸性pH において小容器一杯に入れることができる。使用直前この小 びんの内容物を予め濃化したアルカリ性溶液を入れている大 びんに移して使用直前アルカリ性5,6-ジヒドロキシイン ドール溶液をえる。他の方法は選択溶解性物質でできている 小袋にアルカリ化剤を入れ、使用者に多分強いアルカリ化剤 を取り扱う必要を省くため酸性 5 . 6-ジェドロキシインド

れているヒドロキシプロピルメチルセルローズは本発明の組成物と明らかに適合しないことがわかっている。これらの物質を含んだ場合えられる色が深くないからである。コンディショナー、香料、液動剤の様なぞれ自体知られた他の成分は組成物に含まれてもいいしまたあとで毛製に施すこともできる。

次の実施例は更に本発明を例証するに役立つであろう。

実施例1

次の助触媒組成物を製造した:

CuSO. 5 H,O

1 %

カーポマー940

0.5%

p H 9.5となるまで

ラウリル硫酸ナトリウム モノエタノールアミン 1 %

-

水を加えて

全量100とする。

次の染料組成物を製造した:

酢酸ナトリウム

1.2%

5, 6-ジヒドロキシインドール

1.2%

カーボマー 9 4 0

0.4796

エタノール

19.7%

水酸化ナトリウム

p H 8.5となるまで

毛嬰を接触性組成物に 5 分間没潤した後水洗した。次に毛 嬰を 5 , 6 - ジェドロキシィンドール含有組成物に 5 分間浸 漬しえられた黒色に染まった毛髮を洗ってその表面からメラ ニンを除去した。

実施例2

液褐色毛髮を実施例1の方法によって黒色に染めた。次いで毛髮をpH9の6%過酸化水素水溶液に設強した。10分後毛髮の元の液褐色色合いに達した時毛髮を洗った。同じ方法を反復したが6分間液色化してより濃い褐色色合いとなった。3週間後更に毛髮を3.5分間液色化してその元の液褐色色合いとした。

実施例3

ブロンド毛髪に実施例1と同じ方法を行った。但し5,6 -ジェドロキシインドール濃度を僅か0.5%とした。2分間染めて淡い適度の灰色となった洗髪後pH9の6%過酸化水素水溶液を使って毛髪を6分以内に淡褐色色合いに淡くした。

実施例4

実施例:1 の硫酸鋼溶液の代わりにアルカリ性p Hにおいて 鉄の沈澱を防ぐに適当な量のくえん酸と予め混合した組成物 基準0.25%のFeS O 溶液を用いまたp H 9.5に調節するに モノエタノールアミンを使用した。

実施例1の方法を反復したが但し5,6-ジヒドロキシインドール含有溶液中にカーボマー940を入れなかった。 毛壁を接触性組成物に10分間浸漬した後水洗し、更に5,6-ビドロキシインドール含有溶液に10分間浸漬した処元の減禍色毛壁ははっきりより濃色に変わった。

実施例 5

実施例1の方法を反復したが、但し先ず5,6-ジェドロキシインドール含有液を施用した後水洗し次いで触媒含有液を用いた。毛髪上にえた色は実施例1の場合よりも淡色であった。

特許出願人 ブリストルーマイヤーズ スクイブ カンパニー

代理人,弁理士川湖良治

同 弁理士 斉 藤 武 彦

第1頁の続き

⑦発 明 者 レゼック ジェイ ウ アメリカ合衆国コネチカット州 06902 スタンフォード オルフラム ウエストバー ロード 666